

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000749

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-086684  
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 4 年 3 月 2 4 日

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 0 8 6 6 8 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 8 6 6 8 4

出 願 人  
Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PX030638  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02F 1/15  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市若葉区原町778-2-303  
    【氏名】 中嶋 道也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県八千代市村上4474-4-701  
    【氏名】 川合 一成  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉縣市川市東菅野2-15-22  
    【氏名】 海老根 俊裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県佐倉市春路2-27-8  
    【氏名】 齊藤 直人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002886  
    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100088764  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 勝利  
    【電話番号】 03-5203-7758  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008257  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0214178

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーと、シリカおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の無機化合物との複合体であって、該無機化合物の平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、複合体中の無機化合物の含有率が20～80質量%である複合体中に、電気化学的な還元により析出発色する金属イオンを有する電解液を保持していることを特徴とする電気化学型表示媒体。

【請求項 2】

前記金属イオンが、銀イオン及びビスマスイオンからなる群から選ばれる金属イオンである請求項1記載の電気化学型表示媒体。

【請求項 3】

前記電解液の保持量が、複合体100質量部に対して、400～2500質量部である請求項1または2に記載の電気化学型表示媒体。

【請求項 4】

前記複合体が、繊維径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が10以上のバルブ形状を有する請求項1ないし3のいずれか一項に記載の電気化学型表示媒体。

【請求項 5】

電極を有する2枚の基板を、該電極を内側にして相対向させた基板間に、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の電気化学型表示媒体を有する電気化学型表示素子。

【請求項 6】

請求項5に記載の電気化学型表示素子を有する電気化学型表示装置。

【請求項 7】

1) ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液(A)と、  
2) 珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物、およびジアミンを水に溶解した水溶液(B)とを接触させて、有機ポリマーと無機化合物との複合体を得る複合体合成工程と、  
前記複合体に電気化学的な還元により析出発色する金属イオンを有する電解液を含浸させて、複合体に電解液を保持させる含浸工程とを有することを特徴とする請求項1記載の電気化学型表示媒体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学型表示媒体、それを用いた表示素子及び表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、視認性、質感がきわめて紙に近い、反射型の電気化学型表示媒体及びそれを用いた表示素子ならびに表示装置を提供する。

【背景技術】

【0002】

表示素子は現在までに多種多様な技術が研究開発されている。その中でも視認性が高くHに優しいといわれている反射光による表示素子についても種々の方法が検討されている。反射光による表示素子は、周囲の明るさに表示面が追随する、指向性のある垂直光が目に入らない等の理由のため、目が疲れにくく長時間の使用に耐える点が最大の長所として挙げられている。この長所を十分に発揮するには、光散乱による自然で柔らかい、紙に近い白さをいかにして出すかが重要である。そのため、表示面の視認性、質感をいかにして紙に近づけるかが最大の開発目標の一つとなっている。

【0003】

反射光型表示素子の技術のひとつである液晶を用いた表示素子は、現在最も広く用いられている技術であるが、本方式は偏光子を必要とするため、反射光強度が大きく減衰し、表示面の白さは紙には到底及ばない。加えて、視野角依存性が生じる問題もある。他の表示方式としては、色相及び帯電特性の異なる2色の領域を有する粒子（2色粒子）を回転させることにより表示を行う、いわゆる粒子回転型ディスプレイが知られている（例えば、特許文献1参照。）。2色回転粒子はその構造上、視面側が明色（たとえば白）の場合は、その反対側は暗色（たとえば黒）になる。また、2色粒子を密に配列させても必ず隙間が生じてしまう。そのため、明色表示の際の視面から来た光が配列した2色粒子により生じた隙間に入ると、反対側の暗色面に光の大部分が吸収されてしまうために、光の反射効率が低く、紙に近い白さを出すことは困難である。また、明色側の色相が白の場合は、酸化チタン等の白色顔料を高い比率で粒子に含有させることにより白色を出すため、紙のような自然な白さをだすことができない。

【0004】

また、粒子泳動法を用いた表示素子の場合では、一般に酸化チタン等の顔料微粒子を表示装置の視面側に移動させることにより白表示を行っている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら本方式においても、白さを出すための機構が紙とは根本的に異なるため、粒状感が生じる等の理由により、紙のような自然な白さを出すことができない。

【0005】

一方、反射光を利用する他の表示素子として、電圧印加により、固体や液体に生じる可逆的な色相の変化を利用する電気化学型表示素子が知られている。本素子では着色表示の際の色相がクリアで視野角依存性もない優れた表示を行うことが可能である。透明電極上に存在している電気化学的な酸化還元により変色する高分子材料層と、この高分子材料層と接触し酸化チタン等の着色剤を含有した高分子固体電解質層を有する、エレクトロクロミック型表示素子が知られている（例えば、特許文献3参照。）。また同特許文献には、酸化チタン等の着色剤及び発色剤としての金属イオンを含有した高分子固体電解質層を電極間に挟んだ、エレクトロデポジション型表示素子について記載されている。その他に、銀塩（発色剤）と支持電解質とを溶媒に溶解させた電解液に、酸化チタンや酸化マグネシウム等の白色の半導体または絶縁体粉末を分散させ、この液体を透明電極に挟み込む構成の、エレクトロデポジション型表示装置も知られている（例えば、特許文献4。）。

【0006】

しかしながら、特許文献3及び4のいずれの方法についても、特許文献1及び2と同様に、表示素子に白色を付与するために、いわゆる白色顔料を用いている。そのため、いずれの文献での表示素子とも視認性および質感は紙とは根本的に異なっている。また、特許文献3等に表示された高分子電解質を用いた方式で、白色度を高めようとした場合には白色顔

料を大量に電解質に含有させる必要がある。しかしながら白色顔料自体にはイオン伝導性を有していないため、電解液を用いた場合に比してイオン伝導度が低くなるため、表示の応答速度が遅くなる上、駆動電圧が上昇してしまう可能性がある。また、イオン伝導性の温度依存性が液体の電解質を用いた場合に比して大きいため、広い温度領域、特に低温度での安定した駆動がしにくくなる。

#### 【0007】

一方、特許文献4のように電解液を表示素子中に液体状態のまま用いると、表示素子が破損した際に漏洩等が起き易く安全性に問題が生じる上、多量の白色顔料を分散状態で液中に共存させることが困難なため白色度を高くしにくくなる恐れがある。また、白色顔料が偏在することで、表示面全体に渡って均一な白色度を出しにくい問題がある。

【特許文献1】米国特許4126854号

【特許文献2】特開平1-86116号公報

【特許文献3】特開平14-258327号公報

【特許文献4】米国特許4240716号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は視認性、質感がきわめて紙に近い反射型の電気化学型表示媒体及びそれを用いた表示素子ならびに表示装置を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明者らは、

- a) ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーと、
- b) シリカおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の無機化合物との複合体であって、
- c) 該無機化合物の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、複合体中の無機化合物の含有率が20～80質量%である複合体中に、
- d) 電気化学的な還元により析出発色する金属イオンを有する電解液を保持している電気化学型表示媒体が、
  - 1) 視認性が極めて紙に近く高反射率な白色基体、
  - 2) 着色剤としての金属イオンを有する電解液を多量に保持するイオン伝導体、
  - 3) 高い電子絶縁性を有する電極間セパレーター、の3つの機能を兼備した、電気化学型表示媒体として用いることができることを見だし、本発明を完成させるに至った。

#### 【0010】

すなわち本発明は、

ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーと、シリカおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の無機化合物との複合体であって、該無機化合物の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、複合体中の無機化合物の含有率が20～80質量%である複合体中に、電気化学的な還元により析出発色する金属イオンを有する電解液を保持していることを特徴とする電気化学型表示媒体を提供する。

#### 【0011】

また、電極を有する2枚の基板を、該電極を内側にして相対向させた基板間に、本発明の電気化学型表示媒体を有する電気化学型表示素子を提供する。

#### 【0012】

また、該電気化学型表示素子により構成される、電気化学型表示装置を提供する。

#### 【0013】

また、本発明は、

- 1) ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物から

なる群から選ばれる１種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（Ａ）と、

２）珪酸アルカリ、２種以上の金属元素を有しその金属元素の１種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物、およびジアミンを水に溶解した水溶液（Ｂ）

とを接触させて、有機ポリマーと無機化合物との複合体を得る複合体合成工程と、

前記複合体に電気化学的な還元により析出発色する金属イオンを有する電解液を含浸させて、複合体に電解液を保持させる含浸工程とを有する本発明の電気化学型表示媒体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明により、視認性、質感がきわめて紙に近い反射型の電気化学型表示媒体、それを用いた表示素子及び表示装置を提供できる。また、本発明の電気化学型表示媒体は、電解液の保持能力が高いため、電解液の漏洩の恐れが無いうえ、イオン伝導度が高いことにより、各種駆動特性（消費電力が少ない、表示速度が速い、使用可能な温度領域が広い）に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１５】

以下、本発明について詳細に説明する。

【００１６】

本発明の電気化学型表示媒体、それを用いた表示素子及び表示装置は白色顔料等の白い着色剤を用いて白色を表示させる表示媒体に比べて、視認性、質感がきわめて紙に近い。また、高分子電解質を用いた電気化学型表示媒体に比べ応答速度が速く、低消費電力且つ使用可能な温度領域が広い。また、本発明での表示媒体は金属イオンを有する電解液を液状のまま用いる表示媒体とは異なり漏洩することがない。

【００１７】

（有機無機複合体）

本発明は表示媒体として、有機無機複合体を用いることを特徴としている。本発明で用いる有機無機複合体は、

ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機ポリマーと、シリカおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも１種の無機化合物とから構成される。

また、該無機化合物の平均粒子径は１μm以下であり、複合体中に２０～８０質量％含有される。

サブミクロンメートル～ナノメートルオーダーの無機微粒子が複合体全体に対して高い含有率で微分散状態で存在していることにより多量の電解液を保持することができるため好ましい。

【００１８】

（有機成分）

有機ポリマーは、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも１種である。ポリアミドは、例えば、後述のジカルボン酸ハロゲン化物とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。

ポリウレタンは、例えば、後述のジクロロホルム化合物とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。

ポリ尿素は、例えば、後述のホスゲン系化合物とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。

【００１９】

（無機成分）

無機化合物は、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）および金属酸化物から選ばれる少なくとも１種であ

る。

金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化テルルなどが挙げられる。保持することができる電解液の量（つまり表示媒体のイオン伝導度の大きさ）及び、得られる表示媒体の白色度の観点から、無機化合物としては、シリカまたは酸化アルミニウムが好ましい。

#### 【0020】

本複合体が電解液を多く保持することで高いイオン伝導度を有することで良好な表示特性を持ち、且つ、有機ポリマーと無機粒子との界面領域を広くすることで高い光散乱効率を与え、紙に近い質感の高い白色度を得るためには、前記複合体の無機化合物の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $500\text{nm}$ 以下、最も好ましくは $100\text{nm}$ 以下である。複合体の無機化合物の平均粒径は複合体より $75\text{nm}$ 厚の超薄切片を透過型電子顕微鏡（TEM）で10万倍に拡大し、100個の粒子径を目視により観察しその平均値を無機化合物平均粒子径とした。（詳細な測定方法は実施例中に記載）

また、同様な効果を得るために前記複合体（100質量%）中の無機化合物の含有率は、20～80質量%であることが好ましく、更に好ましくは複合体中30～70質量%である。

#### 【0021】

また、本発明で用いる有機無機複合体は前述の通り、電解液を漏洩させず且つ高いイオン伝導度を有する必要があるため、電解液の保持量が多い必要がある。電解液の保持量は複合体100質量部に対して、400～2000質量部であることが好ましい。また、前記複合体は、ウェットケーキをシート状にした際の視認性や、電解液保持能力の観点から、繊維径が $20\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が10以上のバルブ形状を有していることが好ましい。

#### 【0022】

また、前記複合体は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物およびジアミンを水に溶解した水溶液（B）とを接触させることにより得られる反応生成物であることが望ましい。

#### 【0023】

（電解液）

本発明の表示媒体は、前記有機無機複合体中に電気化学的な還元により析出発色する金属イオンを有する電解液とを保持していることを特徴とする。すなわち、本発明で用いる電解液は、電気化学的な還元により析出発色する金属イオンと支持電解質とこれを溶解させる溶媒とから構成される。また、これらに加えて金属イオンの還元着色を促進させる、酸化還元促進剤を添加してもよい。

#### 【0024】

（溶媒）

溶媒としては水系、非水系のどちらでもよく、水のほかに、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、2-エトキシエタノール、2-メトキシメタノール、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ブチロニトリル、グルタロニトリル、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の極性有機溶媒を例示することができる。なお、水系の場合には、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下での凝固を防止し、低温条件下であっても表示媒体を用いることができるようにするために、上記非水系溶媒のうち、水と相溶する溶媒を相溶させて用いることができる。

#### 【0025】

本発明で用いる有機無機複合体の無機成分は各種の材料を選択することができる一方、有機成分はポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素に限定されている。これら有機ポリマーの



屈折率は1.5近辺であるため、複合体を構成する有機ポリマーとの屈折率差が高い電解液を用いることで、光散乱由来の白色度がより高く紙に近い視認性及び質感を有する表示媒体とすることができる。そのため好ましくは1.40以下の屈折率の溶媒、さらに好ましくは1.38以下の溶媒を用いる。このような溶媒としては水のほかに、アセトニトリル、プロピオニトリルのニトリル類、メタノール、エタノール、2-エトキシエタノール、2-メトキシメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸イソプロピルの酢酸アルキル類やこれらの混合物を例示することができる。

#### 【0026】

(支持電解質)

支持電解質としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウム等のリチウム塩；塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属；テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ホウフッ化アンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム等のアンモニウム塩、硫酸、塩酸、過塩素酸などの無機酸などを例示することができる。

支持電解質の濃度は、本発明の表示媒体の用途、要求性能に応じて適宜設定すればよく、特に限定はされない。

#### 【0027】

(金属イオン)

還元されることで、電極上に析出発色する金属イオンとしては銀、ビスマス、銅、鉄、クロム、ニッケル等のイオンが例示でき、ハロゲン化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、過ハロゲン酸塩等を電解液中に溶解させることでイオン化させ、該電解液を発色剤として用いることができる。たとえば、銀化合物を溶解させた電解液を用いた場合には、電極に駆動電圧を印加すると、 $Ag^{++} + e^{-} \rightarrow Ag$ の還元反応が陰極側で生じて、このAg析出物により電極上が黒色に変化する。上記金属のうちビスマス、銀が、電解液に溶解させた状態でほぼ透明である上に、析出物の色が濃く、消着色の可逆反応が良好であることより特に好ましく用いられる。また、これらの金属イオンは2種以上組み合わせて用いても良い。

#### 【0028】

(銀化合物)

金属イオン源となる銀化合物としては塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀の他に、過塩素酸銀、塩素酸銀、酢酸銀、臭素酸銀、ヨウ素酸銀、炭酸銀、酸化銀、硫酸銀、硫化銀、硝酸銀、亜硝酸銀等を例示できる。

#### 【0029】

(ビスマス化合物)

またビスマス化合物としては、塩化ビスマス、臭化ビスマス等のハロゲン化ビスマスの他に、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、オキシ過塩素酸ビスマス、オキシ硫酸ビスマス、硫酸ビスマス、硫化ビスマス、硝酸ビスマス、リン酸ビスマス等を例示できる。これらの化合物は、用いる溶媒や、支持電解質との組み合わせにより、最適なものを選定することができる。

#### 【0030】

(酸化還元促進剤)

本発明では以上の電解液の成分に加えて、自身の電気化学的な酸化還元に伴い、金属イオンの還元(着色)と析出金属の酸化(消色)を促進する酸化還元促進剤が含まれていてもよい。ここでいう酸化還元促進剤としては、金属が析出発色する電極とは逆の対向電極の反応(式1)により電子を可逆的に吸放出することにより、表示側電極での金属イオンの酸化還元反応を促進できる物質のことである。このような物質としては(式1)で示したヒドロキノン(1,4-ベンゼンジオール)のほかに二価フェノール類である、カテコール(1,2-ベンゼンジオール)、レゾルシノール(1,3-ベンゼンジオール)及びこ

これらの誘導体を例示することができる。このうち、ハイドロキノンの誘導体としては、ハイドロキノンのベンゼン環の1個以上の水素をハロゲン、ニトロ基、またはアルキル基等で置換した、ブロモハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ジクロロハイドロキノン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラクロロハイドロキノン等のハロゲン化ハイドロキノン類、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、テトラブチルハイドロキノン等のアルキルハイドロキノンの他、ハイドロキノンスルホン酸アルカリ、ハイドロキノン酢酸等を例示することができる。

#### 【0031】

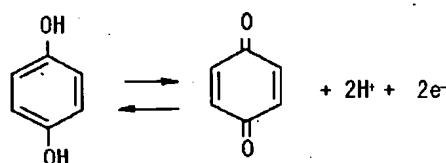
また、複数のベンゼン環を有する化合物としては1, 4-ナフタレンジオール、1, 3-ナフタレンジオール、1, 6-ナフタレンジオール、2, 2'-ビフェノール、テトラメチルビフェノール等の二価フェノールやこれらのベンゼン環の1個以上の水素をハロゲン、ニトロ基、またはアルキル基等で置換した化合物を例示することができるが、これらに限定されない。また、これらは2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0032】

また、以上列記した2価フェノール類の化合物を酸化体としてのキノン（例えばハイドロキノンに対応しては1, 4-ベンゾキノン）として電解液中に共存させてもよいが、キノン類は有色のものが多いため、高い白色度が所望の場合は、2価フェノール類を用いることが望ましい。

#### 【0033】

##### 【化1】



(式1)

#### 【0034】

##### (複合体合成工程)

複合体合成工程においては、例えば、常温、常圧下で10秒～数分程度の攪拌操作により、有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとが迅速に重縮合し、有機ポリマーが収率よく得られる。この際、珪酸アルカリなどのアルカリ金属含有無機化合物中のアルカリ金属が、モノマーとジアミンとの重縮合の際に発生するハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの生成を促進する。本反応と同時に、アルカリ金属含有無機化合物は、そのアルカリ金属成分が除去され、珪酸アルカリを用いた場合はシリカへ、他の金属化合物を用いた場合はアルカリ金属以外の金属元素を有する無機化合物へと転化することで有機溶液や水に不溶化し、固体として析出する。さらにこの際、モノマーとジアミンとの重縮合による有機ポリマーの生成と、無機化合物の析出とは、どちらか一方のみが生じることはなく平行して起こるため、サブミクロンメートルからナノメートルオーダーの微粒子状ないし3次元ネットワークないしは2次元ネットワーク状の無機化合物が有機ポリマーに微分散した複合体が得られる。

#### 【0035】

従来より行われている、エクストリューダー等の混合装置を用いて有機ポリマーに無機化合物を複合化させようとした場合、無機化合物を1μm以下の微分散状態で、かつ20質量%以上の高含有質で均一に分散させることは、無機化合物特有の自己凝集性に起因して極めて困難である。本発明で用いる有機無機複合体はこのような材料とは本質的に異なる。

っている。

#### 【0036】

(有機溶液(A))

(ジカルボン酸ハロゲン化物)

有機溶液(A)中のジカルボン酸ハロゲン化物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物；イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物；あるいは芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基などで置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0037】

(ジクロロホーメート化合物)

有機溶液(A)中のジクロロホーメート化合物としては、例えば、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類の水酸基を全てホスゲン化処理によりクロロホーメート化したもの；レゾルシン(1,3-ジヒドロキシベンゼン)、ヒドロキノン(1,4-ジヒドロキシベンゼン)、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール、ビスフェノールS、ビスフェノールA、テトラメチルビフェノール等、1個または2個以上の芳香環に水酸基を2個持つ2価フェノール類の水酸基を全てホスゲン化処理によりクロロホーメート化したものが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0038】

(ホスゲン系化合物)

有機溶液(A)中のホスゲン系化合物としては、例えば、ホスゲン、ジホスゲンおよびトリホスゲンを挙げることができる。これらは単独で、または両種を組み合わせて使用することができる。

#### 【0039】

本発明においては、有機溶液(A)中のモノマーを選択することにより、複合体のマトリクスである有機ポリマーの種類を変えることができる。モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いた場合はポリアミドを、ジクロロホーメート化合物を用いた場合はポリウレタンを、ホスゲン系化合物を用いた場合にはポリ尿素を、水溶液(B)中のジアミンとの反応によって得ることができる。

#### 【0040】

(有機溶液(A)に用いる有機溶媒)

有機溶液(A)に用いる有機溶媒としては、上記各種モノマーやジアミンとは反応せず、有機溶液(A)中の各種モノマーを溶解させるものであれば特に制限なく用いることができる。このうち水と非相溶なものとしては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類を、水と相溶するものとしては、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸アルキルなどを代表的な例として挙げることができる。

#### 【0041】

有機溶液(A)の有機溶媒として水と非相溶なものを用いた場合、生じる重縮合反応は有機溶液(A)と水溶液(B)との界面のみで生じる界面重縮合となる。この場合は得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状(バルブ状)の複合体が得られやすい。また、有機溶液(A)と水溶液(B)との界面で生じた複合体膜を引き上げつつ紡糸することで、強度の高い長繊維を得てこれをせん断して用いることもできる。一方、有機溶液(A)の有機溶媒として水と相溶するものを用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重縮合が生じるため、粉体形状の複合体が容易に得られる。

いずれの有機溶媒を用いた場合でも、得られる複合体は、粉体またはバルブ状であり、バルク形状に比べて外表面積が大きいこと、粉砕等の処理を行うことなく電解液を容易、速やかに、かつ大量に保持させることができる。

#### 【0042】

(水溶液(B))

(ジアミン)

水溶液(B)中のジアミンとしては、有機溶液(A)中の各モノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン；m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン；あるいは芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、またはアルキル基などで置換した芳香族ジアミンなどが例として挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0043】

有機溶液(A)中のモノマー濃度、および水溶液(B)中のジアミン濃度は、重縮合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0.01~3モル/Lの濃度範囲、特に0.05~1モル/Lが好ましい。

#### 【0044】

(珪酸アルカリ)

水溶液(B)中の珪酸アルカリとしては、JIS K 1408に記載された水ガラス1号、2号、3号などの $A_2O \cdot nSiO_2$ の組成式で表されるもの等が挙げられる。ここで、Aはアルカリ金属、nの平均値は1.8~4である。また、nの平均値が0.8~1.1である、メタ珪酸アルカリ(たとえばメタ珪酸ナトリウム1種、2種)も用いることができる。珪酸アルカリに含まれるアルカリ金属化合物が有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとが重縮合する際に発生する酸の除去剤として作用することで、水ガラス(珪酸アルカリ)は、モノマーとジアミンとの重縮合を促進すると同時に、極性溶媒に不溶の固体ガラス(シリカ)に転化することで複合体を構成する無機化合物の原料となる。

#### 【0045】

(アルカリ金属含有金属化合物)

水溶液(B)中の、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物(以下、アルカリ金属含有金属化合物とも記す)としては、一般式 $A_xM_yB_z$ として表すことができる化合物を挙げることができる。ここで、Aはアルカリ金属元素であり、Mはアルカリ金属以外の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素であり、BはO、 $CO_3$ 、OHからなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、x、y、zは、A、MおよびBの結合を可能とする数である。上記一般式 $A_xM_yB_z$ で表される化合物は、水に溶解し塩基性を示すものが好ましい。アルカリ金属含有金属化合物に含まれるアルカリ金属もまた、珪酸アルカリ中のアルカリ金属化合物と同様に、重縮合の際に発生する酸の除去剤として作用することで、モノマーとジアミンとの重縮合を促進すると同時に、極性溶媒に不溶の金属化合物に転化することで複合体を構成する無機化合物の原料となる。

#### 【0046】

アルカリ金属含有金属化合物の内、上記一般式中のBがOである化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、亜テルル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タンゲステン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物；亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、亜テルル酸カリウム、鉄酸カリウム、バナジン酸カリウム

、タンゲステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム等のカリウム複合酸化物；アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほか、ルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物などが挙げられる。

#### 【0047】

上記一般式中のBが $\text{CO}_3$ とOHとの双方の基を含むアルカリ金属含有金属化合物としては、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ニッケルカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸コバルトカリウム、炭酸スズカリウム等を例示することができる。

これらのアルカリ金属含有金属化合物は、水に溶解させて用いるため、水和物であってもよい。また、これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、前述の珪酸アルカリと同時に用いてもよい。

#### 【0048】

水溶液(B)中のアルカリ金属含有無機化合物の濃度は、有機溶液(A)中のモノマー濃度および水溶液(B)中のジアミン濃度によってある程度は決定されるが、複合体の高収率を維持し、かつ重縮合時の過剰な発熱により生じうる有機溶液(A)中のモノマーと水との副反応を防止する理由より、1~200g/Lが望ましい。

#### 【0049】

アルカリ金属含有無機化合物は、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を中和して重縮合反応を促進させる作用も有するため、これらの配合量が少なく、生じるハロゲン化水素が重縮合反応の進行を阻害する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの酸受容体を水溶液(B)に添加してもよく、上記酸受容体の溶液を合成系に後添加してもよい。

#### 【0050】

(製造装置)

複合体の製造に用いられる製造装置としては、有機溶液(A)と水溶液(B)とを良好に接触させることができる装置であればとくに限定されず、連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。連続式の具体的な装置としては、大平洋機工株式会社製「ファインフローミルFM-15型」、同社製「スパイラルピンミキサSPM-15型」、あるいは、インダグ・マシネンバウ・ゲーエムベー(INDAG Maschinenbau GmbH)社製「ダイナミックミキサDLM/S215型」などが挙げられる。バッチ式の装置としては、有機溶液(A)と水溶液(B)との接触を良好に行わせる必要があるため、プロペラ状翼、マックスブレンド翼、ファウドラ翼等を持つような汎用の攪拌装置を用いることができる。

#### 【0051】

水溶液(B)中のジアミンとして脂肪族ジアミンを、有機溶液(A)中のモノマーとして脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物を用いた場合には、重縮合によって強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破砕し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、ミキサーの例としては、オスタライザー(OSTERIZER)社製ブレンダーなどが挙げられる。

#### 【0052】

有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとの重縮合反応は、例えば-10~50℃の常温付近の温度範囲で十分に進行する。したがって、有機溶液(A)と水溶液(B)とを接触させる温度は、-10~50℃の常温付近の温度範囲とされる。この際、加圧、減圧も必要としない。また、重縮合反応は、用いるモノマー種や反応装置にもよるが、通常10分以下で完結する。

#### 【0053】

(電解液含浸工程)

こうして得られた複合体に電気化学的に着色される着色剤としての金属イオン等を溶解させた電解液を含浸、保持させることで本発明の電気化学的表示媒体を得ることができる。上記複合体合成工程で得られる複合体は、およそ1~7倍質量の水を主体とする極性溶媒を保持したウェットケーキの状態得られるが、ウェットケーキ状態の複合体に電解液

を含浸させ、極性溶媒を電解液に置換してもよいし、ウェットケーキ状態の複合体を一旦乾燥させ、乾燥状態の複合体に電解液を含浸させてもよい。ただし、ウェットケーキ状態の複合体を乾燥させると、有機ポリマーの極性基に由来する水素結合により、複合体が強固に固化し、複合体が電解液を吸収しにくくなって、電解液の保持量をあまり多くすることができなくなる場合があるので、ウェットケーキ状態の複合体に電解液を含浸させ、極性溶媒を電解液に置換する方法が好ましい。

#### 【0054】

(複合体に電解液を含浸、保持させる方法)

複合体に電解液を含浸、保持させる方法としては、あらかじめ調製した電解液中に複合体を投入し、十分に分散させた後に濾過する方法や、電解液を複合体に流通させることで電解液を含浸させる方法、複合体を電解液中で分散させた後、元から含有している極性溶媒を留去する方法等が挙げられるがこれらに限定されない。本発明における複合体は、後述の推定機構により、電解液保持特性が極めて高いため、電解液中に複合体を投入、分散させ濾過を行うといった簡単な操作を行うのみで、1～20倍質量の電解液を保持させたウェットケーキとすることができる。また、複合体の電解液への分散も該複合体がパルプ状または粉体で得られるため、汎用のバッチ式攪拌槽を用いて容易に行うことができる。

#### 【0055】

(加工特性)

複合体が繊維形状の場合は抄紙性を、粉体の場合は塗工性を有しており、複合体自身が加工性を有し、ハンドリングしやすい特徴を持っている。特に複合体が繊維形状の場合は、複合体に電解液を分散させた液を濾過することにより、引っ張り強度や、可とう性や、屈曲に対する追随性が高いウェットケーキシートを得ることができる。そのため、他の材料との複合化や混合の必要がなく、本複合体のみからなる表示媒体を用いてもセパレーターとしての役割を兼備させることができる。

#### 【0056】

複合体に電解液を含浸、保持させたウェットケーキである表示媒体を、さらに所望の形状に成形することを目的に、ウェットケーキに結合材や各種樹脂等の結着材を、必要とされる白色度、電解液保持性、電子絶縁性等を損なわない範囲で含有させてもよい。

#### 【0057】

(有機無機複合体の各種機能の発現機構)

本発明で用いる有機無機複合体は、紙に近い光散乱を有する表示素子の白色体、着色剤としての金属イオンを有する電解液を保持した表示媒体、及び電極間セパレーターの3つの機能を兼備する必要がある。そのため、該複合体ウェットケーキの最良の形態としては、紙に近い視認性、電解液保持特性及び、電子絶縁性のいずれの特性が高いことが挙げられる。これらの特性は有機無機複合体の物性のどのような機構により発現しているかについての推定機構と、このような複合体を合成するための最適な原料について以下に述べる。

#### 【0058】

(白色体)

#### 【0059】

本発明における光散乱を良好に生じさせる白色体としての特性は、有機無機複合体の有機と無機の各成分が持つ色、有機無機複合化状態及び、複合体の形状により発現している。

#### 【0060】

高白色度を付与するための、有機無機複合体の有機成分としては着色の無いポリマーを与える原料が、無機成分としては無色または白色の微粒子を与える材料が好ましく用いられる。

#### 【0061】

有機無機複合体を構成する無機粒子が、可視光線波長より大きいサブミクロンメートルオーダーで、且つ無色または白色であり、有機ポリマーとの屈折率差が大きい場合は、有機ポリマーと無機粒子の界面間で光散乱が効率的に生じ、極めて良好な白色度を複合体に与

える。このとき、無機粒子の大きさは、可視光線波長よりやや大きい800ナノメートル〜1ミクロンメートル付近大きさの粒子であることが好ましい。この領域の粒子が多量にあると有機ポリマーと無機粒子との界面面積が比較的広くなり、光散乱が良好に生じ高い白色度を複合体に付与することができる。このような無機成分としては、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、及び酸化テルル(IV)を例示できる。これらを有機無機複合体に複合化できる無機原料としての金属化合物(1)としては亜鉛酸ナトリウム、亜鉛酸カリウム、亜テルル酸ナトリウム、亜テルル酸カリウム等のアルカリ金属複合酸化物や、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、等のアルカリ金属複合炭酸化物を例示することができる。

#### 【0062】

一方、無機材料がシリカ及び酸化アルミニウムの場合は、無機粒子径が約10ナノメートルと極めて微小である上、該無機粒子同士が一部分で連結したネットワーク構造を形成していることが、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により明らかとなっている。このとき、無機粒子からなるネットワーク全体のサイズが可視光線の波長以上の大きさになると、可視光線の散乱が有機無機複合体の極めて広い界面において高効率で生じることで、極めて紙に近い視認性を持つ白色度を複合体に付与できる。このよう無機成分及び構造を付与できる無機原料としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等の珪酸アルカリや、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等のアルミン酸アルカリを例示することができる。

#### 【0063】

通常、紙等を表示媒体として用いようとして、例えばコピー紙を水等の液体に浸すと直ちに半透明になり、空気中で有していた白色度は失われてしまうことが知られている。これは、空気中では紙の主成分のセルロースと空気との屈折率差により高効率で生じていた光散乱が、紙への水の含浸により著しく低減するために生じる現象である。本発明のように表示媒体に有機無機複合体を用いる場合は、複合体自体が構成する有機成分と無機成分との屈折率の差により高い光散乱能を有しているため、電解液を保持することにより白色度の低下を抑えることができる。

#### 【0064】

また、有機無機複合体を構成する有機ポリマーの主鎖が脂肪族である場合は、共役構造を有しないために可視光線の吸収が生じず、着色しないため好ましく用いられる。このような有機ポリマーを合成することができる有機溶液(A)に用いるモノマーとしてはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物や、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類の水酸基を全てホスゲン処理によりクロロホーマート化した脂肪族クロロホーマート化合物、ホスゲン、ジホスゲン及びトリホスゲンのホスゲン系化合物を例示することができる。また、水溶液(B)に用いるジアミンとしては1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミンを例示することができる。

#### 【0065】

この中でも特に有機溶媒(A)として脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物と、水に非相溶であるトルエン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチレン、四塩化炭素等の溶媒を、水溶液(B)として脂肪族ジアミンを用いた場合は、重縮合が(A)、(B)間での界面重縮合となり、容易に分子量を高くできるために、合成時に高せん断力を加えることで、繊維径が20 $\mu$ m以下でアスペクト比が10以上のバルブ(屈曲微小繊維)状を主成分とする形状に加工することもできる。このような外観を有する該複合体は抄紙可能になり、これを抄紙することで、紙とほぼ等しい外観のシート状ウエットケーキが結合剤等を用いずに得られる。バルブ形状物を抄紙することで得られるウエットケーキシートは、表面にランダムで微小な凹凸を有するため、入射した光は各方向に散乱し、さらに自然で柔らかな白さを出すことができる。

#### 【0066】

(電解液の保持機構)

本発明の表示媒体は、複合体100質量部に対して、400~2500質量部の多量の電解液を液が漏洩することなく保持できるので、支持電解質を溶解させた電解液に極めて近いイオン伝導性を持つ上、多量の発色剤としての金属をイオン状態で保持することができる。

本発明の表示媒体における電解液保持特性もまた、複合体の有機ポリマーおよび無機化合物の各成分が持つ化学的特性及び形状的な因子により発現している。

#### 【0067】

複合体中の無機化合物の役割は以下の通りである。

複合体の無機化合物は、シリカ、金属酸化物であり、これらは極性溶媒との親和性が極めて高い。また、無機化合物の含有率は20~80質量%と高くすることができ、さらに無機化合物の大きさはサブミクロンメートルからナノメートルオーダー（すなわち平均粒径が1 $\mu$ m以下）と極めて小さい。

#### 【0068】

無機化合物がサブミクロンメートルからナノメートルオーダー（すなわち平均粒径が1 $\mu$ m以下）であることは単位質量当たりの表面積が極めて大きい微粒子状ないし3次元ネットワークないしは2次元ネットワーク状の無機化合物が無数に複合体中に存在していることを意味する。これらの無機化合物の広い表面により極性溶媒への強い親和性が付与されることで、複合体には多量の電解液の保持特性が発現する。そのため、無機化合物の平均粒径は好ましくは500nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。また、該複合体は無機化合物の含有率を最大で80質量%と極めて大きくできるため、無機化合物の有する上記の特性を更に一層高くできる（無機化合物による、化学吸着的電解液の保持機構）。

#### 【0069】

特に無機化合物がシリカまたは酸化アルミニウムの場合は、微粒子状の無機化合物の粒子径が約10ナノメートルと極めて微小となる上、該無機化合物の微粒子同士が一部分で連結したネットワーク構造を形成していることが、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により明らかになっている。この構造により、該複合体は50~150m<sup>2</sup>/gの高い比表面積（つまりは多孔質性）を有しており、さらに高い電解液保持性を持ち得る。このような構造を付与できる無機化合物の原料は前述のとおり珪酸アルカリ、アルミン酸アルカリである（物理吸着的電解液の保持機構）。

#### 【0070】

方、電解液保持性に対する有機ポリマーの役割は次の通りである。

複合体の有機成分であるポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素はそれらが高い頻度で有するアミド結合、ウレタン結合、尿素結合の高極性に由来して、ポリオレフィン等にくらべ、高い極性溶媒への親和性を持つ。そのため、有機ポリマー成分も電解液保持性に寄与している（有機ポリマーによる、化学吸着的電解液の保持機構）。ただし、本機構のみでは自重100質量部に対して400質量部以上の電解液保持能力がないため、無機化合物を有しない有機ポリマー成分のみの材料を用いては、十分なイオン伝導度を持ちかつ電解液が漏洩しない表示媒体を作製することはできない。また、有機ポリマーがマトリクス（基材）となっていることにより、本来高極性に起因して自己凝集性が高い無機化合物を微分散状態にし、かつハンドリング可能な形状を与えている。

#### 【0071】

加えて、特に複合体がバルブ形状を有している場合は、複合体の繊維間に水を強固に保持できるので、さらに電解液の保持特性を高めることが可能である。また、複合体の有機ポリマー成分が脂肪族ポリアミド以外の有機ポリマーの場合は複合体形状が粉体となるが、この場合でもブロック形状の複合体にくらべて、材料の外表面積が高いため、高い電解液保持特性、電解液吸収速度を有する（複合体形状による電解液保持性）。

#### 【0072】

このように、本発明の表示媒体は、上述の機構により水をはじめとした極性溶媒のほとんどを保持することができるので、電解液の極性溶媒の種類に制限がない。また、電解液



中の金属イオンや支持電解質の濃度を上げて、電解液保持特性はあまり影響を受けない。そのため高いイオン伝導度を持ち、且つ発色力が強い表示媒体とすることができる。

#### 【0073】

(電子絶縁性)

本発明における有機無機複合体ウエットケーキが、電子絶縁性を有するセパレーターとしての特性は、有機無機複合体の有機および無機の各成分に電子伝導性を有する材料を用いなければ、問題なく発現する特性である。スズ酸カリウム等のスズ酸アルカリや炭酸スズカリウムを用い、かつ無機化合物を60質量%の高い割合にする場合には使用に注意を要するが、これ以外の無機化合物の原料は問題なく用いることができる。また、有機ポリマーがポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素のいずれの場合でも電子伝導性を有しないため、特に問題なく用いることができる。

#### 【0074】

また、本発明で用いる有機無機複合体は以下に記載した、実使用において重要な特性を有していることも特徴である。

#### 【0075】

(耐熱性)

有機ポリマーと無機化合物との複合体は、無機化合物が有する、有機ポリマーへの補強効果に起因して耐熱性が高く(例えば、有機ポリマーとしてポリアミドを、無機化合物としてシリカとから構成されシリカの含有率が60質量%である複合体は300℃以上まで物性変化を生じない)、これに極性溶媒を保持させた本発明の表示媒体もまた耐熱性に優れる。有機無機複合体をゾルゲル法により作製することは広く行われているが、このようにして得られた有機無機複合体ゲルは、一般に100℃以上の高温下ではゲルの脱水反応に伴う硬化等の物性変化が生じることによりゲル状態を安定的に維持できない。

#### 【0076】

(耐溶媒性)

加えて、本発明における有機無機複合体は極めて高い耐溶媒性を有していることが特徴である。例えば、有機ポリマーとしてポリアミドと、無機化合物としてシリカとから構成される複合体を用いた場合には、ポリアミドを溶解するクレゾール類と、シリカを溶解する強アルカリ溶液以外の液体には極めて安定であるため、多種多様な溶媒を電解液として用いることができる。

#### 【0077】

(表示素子)

本発明の電気化学型表示媒体及びそれを用いた表示素子の構成を図1に示す。図1の上部側を視面とすると、1は発色剤としての金属イオンと支持電解質等を含有する電解液を保持した電気化学型表示媒体、2はガラスやプラスチック等の透明基材、3はITO等の透明電極、4は対向電極、5は封止剤、6は対向基材である。

#### 【0078】

本発明で用いる電極は視面側に位置するものは透明である必要がある。これらとしては、現在最も広く用いられているITO(インジウムスズ酸化物)の他にATO(アンチモンスズ酸化物)、TO(酸化スズ)、ZO(酸化亜鉛)、IZO(インジウム亜鉛酸化物)、FTO(フッ素スズ酸化物)等を例示することができる。一方、透明電極と対向する電極は必ずしも透明である必要はない、そのため上記金属酸化物の他、電気化学的に安定な金属類、たとえば、白金、金、銀、パラジウム等や炭素材料を用いることもできる。

#### 【0079】

本発明で用いる基材としては、視面側に用いる材料については表面が平滑で、光の透過率が高く、上記電極を設置できるものであれば特に限定されない。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリカーボネートなどのプラスチックシートやガラス板などを挙げることができる。視面の反対側に用いる基材の場合は、表面が平滑でさえあれば光透過率が高い必要もないので、様々な材質の板を使用することができる。

#### 【0080】

(表示装置)

図1示された表示素子に電源部、回路部や必要に応じてシール層、筐体等を設けることにより、表示装置とすることができる。

#### 【実施例】

##### 【0081】

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

##### 【0082】

(合成例1：シリカ／ポリアミド複合体の合成)

イオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、水ガラス3号9.18部を加え、25℃で15分間攪拌し、均質透明な水溶液(B)を得た。室温下でこの水溶液(B)をオストライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分10000回転で攪拌しながら、アジボイルクロライド2.49部をトルエン44.4部に溶解させた有機溶液(A)を20秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで砕き、さらに毎分10000回転で40秒間攪拌した。この操作で得られたバルブ状の生成物が分散した液を、直径90mmのヌッチェを用い目開き4 $\mu$ mのろ紙上で減圧濾過した。ヌッチェ上の生成物をメタノール100部に分散させスターラーで30分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水100部を用いて行い減圧濾過することで、純白色のシリカ／ポリアミド複合体の水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(1))を得た。

##### 【0083】

(合成例2：酸化アルミニウム／ポリアミド複合体の合成)

水溶液(B)としてイオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、アルミン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比=1.13)2.26部を入れ、室温で15分間攪拌して得られた均質透明な水溶液(B)を用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、純白色の酸化アルミニウム／ポリアミド複合体の水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(2))を得た。

##### 【0084】

(合成例3：酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体の合成)

水溶液(B)としてイオン交換水38.5部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部と炭酸ジルコニウムカリウム( $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ )3.79部を入れ、攪拌して得られた均質な水溶液(B)を用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、純白色の酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体の水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(3))を得た。

##### 【0085】

(合成例4：無機化合物を含まないポリアミドの合成)

水溶液(B)として、水ガラス3号の代わりに水酸化ナトリウム1.18部を加えたものを用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、無機化合物を一切含まない淡黄色のポリアミドの水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(4))を得た。

##### 【0086】

得られた各種有機無機複合体を以下の(1)～(3)の方法に従って分析した。

(1)無機化合物含有率(灰分)の測定法：

各材料に含まれる無機化合物の含有率の測定法は以下の通りである。

各材料を絶乾後に精秤(複合体質量)し、これを空气中、60.0℃で3時間焼成し、有機ポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質量(=無機化合物質量)とした。下式により無機化合物含有率を算出した。

$$\text{無機化合物含有率(質量\%)} = (\text{灰分質量} / \text{複合体質量}) \times 100$$

##### 【0087】

(2)複合体中の無機化合物種の検証(FP法)：

各材料を蒸留水に0.2g/dLの濃度に分散させた分散液200gを、直径55mm

のヌツチェを用い目開き4  $\mu\text{m}$ のろ紙上で減圧濾過した。得られたケーキを170℃、5 MPa/cm<sup>2</sup>の条件で2分間熱プレスし、不織布を作製した。得られた不織布は柔軟性に富むものであり、無機化合物を含有するものでも、折り曲げて粒子の脱落は一切なかった。

#### 【0088】

不織布を3 cm角に切り出し、これを開口部が直径20 mmの測定用ホルダーにセットし測定用試料とした。該試料について、理化学電気工業株式会社製蛍光X線分析装置「ZSX100e」を用いて全元素分析を行った。得られた全元素分析の結果を用い、測定用試料の試料データ（試料形状；フィルム、化合物種；酸化物、補正成分；セルロース、実測した試料の面積当たりの質量値）を装置に与えることにより、FP法（Fundamental Parameter法；試料の均一性、表面平滑性を仮定し装置内の定数を用いて補正を行い成分の定量を行う方法）にて該複合体中の元素存在割合を算出した。FP法から算出した無機化合物量は、(1)の灰分測定法より算出した値と良い一致を示した。この値から、目的とする無機化合物（原料に水ガラスを用いた場合はシリカ、アルミン酸ナトリウムを用いた場合は酸化アルミニウム、炭酸ジルコニウムカリウムを用いた場合は酸化ジルコニウム）が複合体中に多量に（40質量%以上）存在していることが検証できた。

#### 【0089】

また、本測定ではアルカリ金属（合成例1及び2ではナトリウム、合成例3ではカリウム）はいずれの試料とも0.03質量%以下しか検出されず、本発明におけるモノマーの重縮合および無機化合物原料からのアルカリ金属除去、および無機化合物の固体化反応が予測された反応機構のとおり行われていることが明らかとなった。

#### 【0090】

(3) 複合体中の無機化合物の粒径測定および分散状態の観察：

複合体を170℃、20 MPa/cm<sup>2</sup>の条件で2時間熱プレスを行い、厚さ約1 mmの複合体からなる薄片を得た。これをマイクロトームを用いて厚さ75 nmの超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて100000倍の倍率で観察した。無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。図2は、シリカ/ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真であり、図3は、酸化アルミニウム/ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真であり、図4は、酸化ジルコニウム/ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

#### 【0091】

続いて、100個の無機化合物粒子の粒径を測定し、その平均値を無機化合物平均粒径とした。本観察においては、シリカ/ポリアミド複合体では約10 nmの球状と推定されるシリカが網目状、すなわち3次元的にネットワークを形成しポリアミド中に微分散しているのが観察された。酸化アルミニウム/ポリアミド複合体では板状を有していると推定される約10 nmの酸化アルミニウムが層状、すなわち2次元的にネットワークを形成しポリアミド中に微分散しているのが観察された。一方、酸化ジルコニウム/ポリアミド複合体では、850 nm近辺の酸化ジルコニウム粒子の各々の粒子が独立して分散しているのが観察された。

#### 【0092】

(4) 発色剤と支持電解質を有する電解液の作製

以下の方法に従って、水系電解液（4-1）と有機系電解液（4-2）を作製した。

#### 【0093】

(調整例1) (4-1) 水系電解液（発色剤 ビスマス）

溶媒として水20.0 g、発色剤としてオキシ過塩素酸ビスマスを0.54 g、支持電解質として過塩素酸の60質量%溶液0.42 g、還元促進剤としてヒドロキノン0.28 gからなる電解液を調製した。この電解液は水に各成分が完全に溶解し透明均一であった。水の屈折率は室温で1.33である。

#### 【0094】

(調整例2) (4-2) 有機系電解液(発色剤 銀)

溶媒としてアセトニトリル20.0g、発色剤として臭化銀を0.71g、支持電解質として臭化リチウム2.30gからなる電解液を調製した。この電解液はアセトニトリルに各成分が完全に溶解し均一透明であった。アセトニトリルの屈折率は室温で1.34である。

【0095】

(5) 表示媒体の作製:

(実施例1)

(5-1) 水系電解液を含浸させた表示媒体の作製:

得られたウェットケーキ(1)~(4)約10gをそれぞれ、100gの超純水中で分散し、減圧濾過をする工程を3回繰り返すことにより洗浄処理を行い、超純水を有するウェットケーキを約10g得た。得られた各種ウェットケーキ(1)~(4)の重量測定後(湿潤重量)、150℃で2時間乾燥させ、重量を測定した(乾燥重量)。これらの数値より、ウェットケーキの固形分率を下式により算出した。

固形分率(質量%) = (乾燥重量/湿潤重量) × 100

この固形分率より、試料固形分が0.3gになるように算出した各々のウェットケーキを、予め(調整例1)で作製した水系電解液10中で室温下で10分間攪拌し分散させた後、4μmのろ紙上で5分間、0.02MPaで減圧濾過することで、水系電解液を有する約700μm厚の本発明の電気化学型表示媒体(1a)~(4a)を作製した。

【0096】

(実施例2)

(5-2) 有機系電解液を含浸させた表示媒体の作製:

(5-1)と同様な方法でウェットケーキ(1)~(4)の超純水洗浄を行ったのち、得られた各ウェットケーキをアセトニトリル100g中で分散し、減圧濾過をする工程を3回繰り返すことにより液体成分がほぼアセトニトリルであるウェットケーキを約10g得た。水系電解液の代わりに(調整例2)で予め作製したアセトニトリル系電解液を用いた以外は(5-1)と同様な方法により、該ウェットケーキより、有機系電解液を有する約700μm厚の本発明の電気化学型表示媒体(1b)~(4b)を作製した。

【0097】

(6) 複合体質量に対する電解液保持量の測定:

(5-1)と同一の操作を行い、得られた本発明の電気化学型表示媒体(1a)~(4a)の質量測定後(ケーキ質量)、ケーキ質量の15倍の超純水を加え、常温下30分間の分散洗浄、減圧濾過を3回繰り返すことで、支持電解質等を完全に除去し、超純水のみを有するウェットケーキを得た。このウェットケーキを150℃で2時間減圧乾燥させ、質量を測定した(乾燥質量)。これらの数値より、複合体(またはポリアミド)100質量部に対する電解液の保持量(電解液保持量)を下式により算出した。また、同様に(5-2)と同一の操作により得られた、本発明の電気化学型表示媒体(1b)~(4b)についてもアセトニトリルで同様な洗浄処理を行った後、電解液の保持量を算出した。

電解液保持量(質量部) = {(ケーキ質量 - 乾燥質量) / 乾燥質量} × 100

【0098】

(7) 空気中での本発明の電気化学型表示媒体の反射率の測定及び算出

(5-1)、(5-2)の方法により作製した約700μm厚の本発明の電気化学型表示媒体を標準黒色板上に設置して、光学濃度値(OD値)を反射濃度計マクベスRD-918を用いて測定し、測定値より 反射率(%) = 10 - (OD値) × 100 に基づいて電気化学型表示媒体の反射率を算出した。

【0099】

合成例1~4で得られた有機無機複合体および無機材料を含まないポリアミドについて、以上の項目の測定、あるいは試験を行い、有機無機複合体または有機ポリマーの物性を表1に、水系電解液を含浸させた電気化学型表示媒体(1a)~(4a)の物性を表2に、有機系電解液を含浸させた電気化学型表示媒体(1b)~(4b)の物性を表3に示し

た。

### 【0100】

【表1】

	ウエットケーキ (1)	ウエットケーキ (2)	ウエットケーキ (3)	ウエットケーキ (4)
含有無機成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	—
無機物含有率 (質量%)	60	40	45	0
無機物粒子径 (nm)	10	10	850	—
無機物分散構造	3次元 ネットワーク	2次元 ネットワーク	独立粒子	—

### 【0101】

【表2】

	電気化学型表示 媒体(1a)	電気化学型表示 媒体(2a)	電気化学型表示 媒体(3a)	電気化学型表示 媒体(4a)
含有無機成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	—
電解液保持率 (倍)	8.1	6.1	6.4	2.5
表示媒体反射率 (%)	96	92	95	79

### 【0102】

【表3】

	電気化学型表示 媒体(1b)	電気化学型表示 媒体(2b)	電気化学型表示 媒体(3b)	電気化学型表示 媒体(4b)
含有無機成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	—
電解液保持率 (倍)	7.9	5.9	6.1	2.4
表示媒体反射率 (%)	95	90	94	73

### 【0103】

(表示装置の表示特性評価方法)

下記の各実施例及び比較例で作製した表示装置で、以下の項目について評価をおこなった。

### 【0104】

(表示装置の白反射率の測定、算出)

各表示装置を標準黒色板上に設置して、電圧を印加しない状態での光学濃度値(OD値)を反射濃度計マクベスRD-918により測定し、前述(7)の電気化学型表示媒体の反射率と同様な方法で表示装置としての白反射率を算出した。

### 【0105】

(質感の観察)

各表示装置白反射率を測定した状態での表示部の質感を上質紙にとれだけ近いかという観点から目視により3段階で判定を行った。○は上質紙に近い、△はやや上質紙に近い、×は上質紙とは明らかに異なることを意味する。

### 【0106】

(コントラストの測定、算出)

各表示装置に-1: 5V/mmの電界を3秒間連続印加した。これにより、表示装置の

視面側は金属が析出することで黒色に変化した。この状態で電界の印加を停止し、得られた黒色表示装置の反射率（黒反射率）を、前述の白反射率と同様な方法で測定、算出した。得られた黒反射率と白反射率とを比で表し、この比をコントラストとした。コントラストが10：1以上であれば十分な表示特性であるといえる。また、黒着色状態の表示装置に+1.5 V/mmの電界を3秒間連続印加したところ実施例1～6の全てで、黒色が消失し初期の反射率の状態に戻った。

#### 【0107】

（電解液保持性の判定）

表示装置中の電解液が装置が破損した場合でも保持されているかという観点より3段階で判定を行った。○は電解液が十分に保持され漏洩の可能性が無い、△はやや漏洩の可能性があり、×は漏洩することを意味する。

#### 【0108】

（電気化学型表示媒体、表示素子及び表示装置の作製）

（実施例3～5：水系電解液を有する電気化学型表示媒体を用いた表示素子及び表示装置）

#### 【0109】

（実施例3）

実施例1で得られた電気化学型表示媒体（1a）の両面を700 μm厚のガラス基板を有するITO電極（表面抵抗10 Ω/□）で電極面が内側になるように500 μm厚で挟み込み、周囲をエポキシ樹脂により封止することで、表示素子を作製した。該表示素子のITO電極をファンクションジェネレーター付きの電源に接続することにより、表示装置を作製した。この表示装置を用いて上記の各種表示特性の評価を行った。

#### 【0110】

（実施例4）

電気化学型表示媒体（1a）の代わりに、実施例1で得られた電気化学型表示媒体（2a）を用いた以外は実施例1と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0111】

（実施例5）

電気化学型表示媒体（1a）の代わりに、実施例1で得られた電気化学型表示媒体（3a）を用いた以外は実施例1と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0112】

（実施例6～8：有機系電解液を有する電気化学型表示媒体を用いた表示素子及び表示装置）

#### 【0113】

（実施例6）

電気化学型表示媒体（1a）の代わりに、実施例2で得られた電気化学型表示媒体（1b）を用いた以外は実施例1と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0114】

（実施例7）

電気化学型表示媒体（1b）の代わりに、実施例2で得られた電気化学型表示媒体（2b）を用いた以外は実施例6と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0115】

（実施例8）

電気化学型表示媒体（1a）の代わりに、実施例2で得られた電気化学型表示媒体（3b）を用いた以外は実施例6と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0116】

(比較例1、2：無機成分がないポリアミドを用いた電気化学型表示媒体を用いた表示素子及び表示装置)

#### 【0117】

(比較例1：水系電解液)

表示媒体用材料として、有機無機複合体の代わりに無機成分を有しないポリアミドのウェットケーキ(4)を用いた以外は、実施例1と同様な方法で電気化学型表示媒体(4a)を作製した。また、実施例3と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0118】

(比較例2：有機系電解液)

表示媒体用材料として、有機無機複合体の代わりに無機成分を有しないポリアミドのウェットケーキ(4)を用いた以外は、実施例1と同様な方法で電気化学型表示媒体(4b)を作製した。また、実施例3と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

#### 【0119】

(その他の表示素子及び装置の作製)

(比較例3)

電気化学型表示媒体として、有機無機複合体の代わりに500 $\mu$ m厚になるように重ねあわせた上質紙を用いた以外は実施例3と同様な水系電解液を有する表示装置を作製した。

#### 【0120】

(比較例4)

電極間に有機無機複合体等の材料を入れずに電解液のみ封入し、図1中の対向基材6の下方(視面とは逆側)に実施例1、4で用いたシリカ/ポリアミド複合体のウェットケーキ(1)のシートを設置した以外は実施例3と同様な方法で水系電解液が液体状態で封入された表示装置を作製した。

#### 【0121】

(比較例5)

特許文献3の実施例4に従って、高分子固体電解質としてポリフッ化ビニリデンクロライド、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{AgClO}_4$ の混同物を用いて、エレクトロデポジション型表示装置を作製した。

#### 【0122】

得られた表示装置の表示特性の評価結果を表4にまとめた。

#### 【0123】

【表 4】

電気化学型表示媒体		白反率 (%)	質感	コントラ スト	電解液 保持性
実施例 3	電気化学型表示媒体 (1 a)	64	○	12 : 1	○
実施例 4	電気化学型表示媒体 (2 a)	63	○	11 : 1	○
実施例 5	電気化学型表示媒体 (3 a)	63	○	12 : 1	○
実施例 6	電気化学型表示媒体 (1 b)	62	○	12 : 1	○
実施例 7	電気化学型表示媒体 (2 b)	62	○	11 : 1	○
実施例 8	電気化学型表示媒体 (3 b)	61	○	12 : 1	○
比較例 1	電気化学型表示媒体 (4 a)	38	△	3 : 1	△
比較例 2	電気化学型表示媒体 (4 b)	36	△	3 : 1	△
比較例 3	電解液含浸紙	38	△	2 : 1	×
比較例 4	電解液	31	△	3 : 1	×
比較例 5	高分子電解質	67	×	5 : 1	○

## 【0124】

表 4 に示したとおり、本発明による電気化学型表示媒体を用いて作製した表示装置は白反射率が 60 % 以上と高い上に、紙の質感に近く、高いコントラストを有することが分かる。加えて、表 2、3 に示した通り有機無機複合体内に自重の 5 倍以上の量で保持された電解液を電解質できている。そのため、表示媒体として高分子固体電解質を用いている比較例 5 に比べ、消着色速度（応答性）や着色時の黒色度にも優れた。また、比較例 5 は白反射率は比較的高いものの、質感が紙とは大きく異なった。一方、比較例 3 では素子内部の部材が十分な電解液保持力を持たないため、電解液内のイオン移動が十分に生じないことに起因して装置表示面全面にわたる均一な消着色がスムーズに生じず、コントラスト比が他に比べて低かった。また、比較例 4 では複合体ウエットケーキシートが元来有する高い反射率は、複合体の前面の 2 枚のガラス基材、2 層の ITO 電極や電解液を、入射光が往復で通過することで大きく減衰した。

## 【0125】

また、表 4 の実施例 3～8 で示された本発明の電気化学型表示媒体の優れた特性は、有機無機複合体ではサブミクロン～ナノメートルサイズの無機材料が有機材料中に分散していること（表 1 参照）が、表示特性に重要な白色度及び電解液保持量に大きく寄与しており（表 2～4 参照）、この特性はポリアミド単独ではなしえないことが比較例 1 及び 2 と実施例 3～8 との比較により示された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0126】

本発明は、視認性、質感がきわめて紙に近い、反射型の電気化学型表示媒体及びそれを用いた表示素子ならびに表示装置を提供する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0127】

【図 1】 本発明における、表示素子の模式図である。

【図 2】 シリカ／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 3】 酸化アルミニウム／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 4】 酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

## 【符号の説明】

## 【0128】

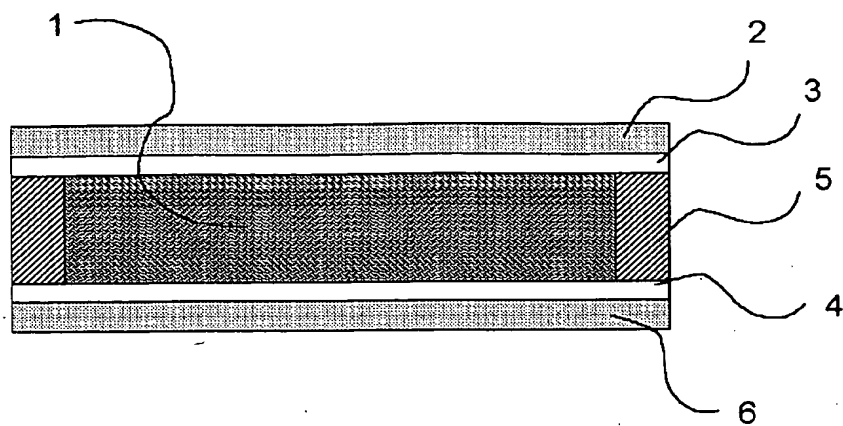
- 1 本発明の電気化学型表示媒体
- 2 透明基材
- 3 透明電極



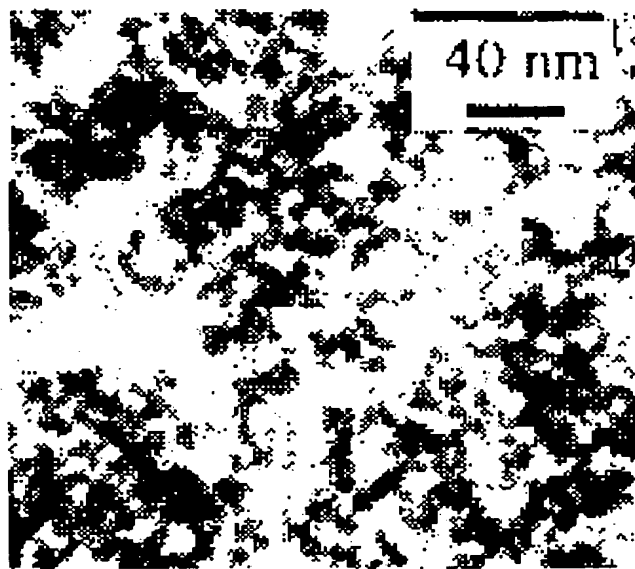
- 4 対向電極
- 5 封止剤
- 6 対向基材

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【图3】



【图4】

